

中山大学

二00四年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 475

科目名称: 物理化学

考试时间: 1月11日下午

考生须知

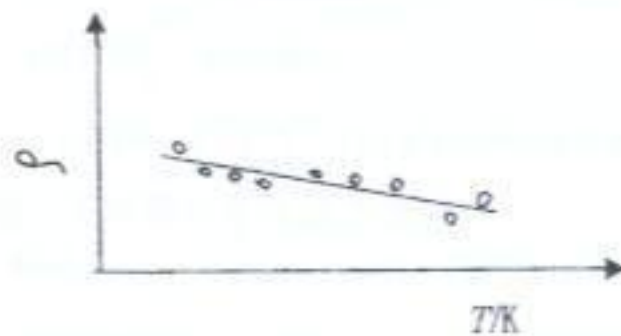
全部答案一律写在答题纸上, 答在试题纸上的不得分!
答题要写清题号, 不必抄题。

已知下列数据: 波兹曼常数 $k=1.381 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$, 法拉第常数 $F=96485 \text{ C}$, 标准压力 $p^\ominus=101325 \text{ Pa}$, 普朗可常数 $h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 。

第一部分 (按顺序把答案写在答题纸上)

一、填空(填入符号 $>$ 、 $<$ 、 $=$ 或其他文字)、问答、改错题: (每空1分)

- 理想气体等温可逆膨胀(体积增大), W 0, Q 0, ΔU 0, ΔH 0。
- 在充满 $\text{O}_2(\text{g})$ 的绝热定容反应器中, 石墨剧烈燃烧, 以反应器及其中所有物质为系统, W 0, Q 0, ΔU 0, ΔH 0。
- 试根据熵的统计意义定性判断下列过程中系统的熵变情况。
 - 乙烯聚合成聚乙烯: ΔS 0;
 - 气体在催化剂表面上吸附: ΔS 0。
- 液体的蒸气压随温度的升高而 , 其蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H$ 则随温度的降低而 , 在临界温度下液体的 $\Delta_{\text{vap}}H$ 。
- 在一次实验数据处理中, 某同学将液体 A 的密度与温度之间的关系绘图, 得到如下图示:
(7分)



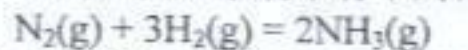
试指出上图中的错误, 并予以改正。

- 已知 CO_2 的临界温度为 304.25 K , 临界压力为 73.8 MPa , 三相点为 $(216.55 \text{ K}, 0.518 \text{ MPa})$ 。试画出 CO_2 的相图(示意图)。问:
 - 在室温及常压下迅速地把贮有气液共存的 CO_2 钢瓶的阀门打开, 放出来的 CO_2 可能处于什么状态?
 - 若缓慢地把阀门打开, 放出来的 CO_2 处于什么状态?
 - 估计在什么温度、压力范围内, CO_2 能以液态出现?
 - 简述临界点的物理意义。

(14分)

7、以等体积的 $0.08\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KI 和 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ AgNO_3 溶液混合制备 AgI 溶胶，试写出该溶胶的胶团结构示意图，并比较电解质 CaCl_2 、 MgSO_4 、 Na_2SO_4 、 NaNO_3 对该溶胶聚沉能力的强弱。(6分)

8、在一定温度下，开始时向一反应器中放入 $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 和 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 两种物质，以及物质的量之比为 3:1 的氢气和氮气。于是此反应系统中有下列化学反应存在：



问：系统达到平衡时其组分数和自由度各为多少？ (4分)

9、(1) 写出分子配分函数的定义(表达式)，并阐明其物理意义。(3分)

(2) 能量标度零点的选择是否影响分子配分函数的数值？是否影响热力学函数 U 、 H 、 S 、 G 、 F 及热容 C_V 的数值？ (3分)

10、为什么不能用普通电压表直接测量可逆电池的电动势？一般用什么方法测量可逆电池的电动势？电动势测量作为一种重要研究方法，它有哪些应用？ (10分)

11、许多物理量如密度、折光率、粘度、表面张力、化学反应的平衡常数和速率常数等均与温度有关，因此其测量需在恒温条件下进行。恒温槽是常用实验设备，如何衡量一个恒温设备的恒温效果(要求写出式子并加以说明)？今要求你安装一台恒温效果好的恒温槽，那么，在安装时你要从哪些方面考虑，才能达到要求？ (11分)

二、计算题

1、在 298.15K 、 p^\ominus 下， 1mol Zn 溶于稀盐酸时放热 151.5kJ ，析出 1mol $\text{H}_2(\text{g})$ 。求反应系统的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 。在 298.15K 、 p^\ominus 下，用 2.2V 直流电使 1mol H_2O 电解变成 p^\ominus 的 H_2 和 O_2 ，放热 139kJ ，求 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 和 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$ 。(15分)

2、对于下述电池



已知： 298.15K 时 $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}) = 0.771\text{V}$ ， $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = 0.799\text{V}$ 。设活度系数均为 1。

(1) 写出电池反应：

(2) 计算 298.15K 时该电池反应的平衡常数 K^\ominus ；

(3) 若将过量的银粉加到浓度为 $0.05\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中，求反应达平衡后 Ag^+ 离子的浓度为多少？ (12分)

3、已知某物质 A 与物质 B 之间反应的速率常数 k 与温度 T 的关系如下：

$$\ln[k/(\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})] = -7284.4/(T/\text{K}) + 27.383$$

(1) 计算该反应的活化能：

(2) 在 283.15K 时，若 A 与 B 的初始浓度均为 $0.008\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，求反应的半衰期。(10分)

第二部分

一、填空题 (每空一分, 共 20 分) (按顺序把答案写在答题纸上, 注明题号。)

- 1、以 Z 轴为键轴, 下列原子轨道之间能组成何种分子轨道:
 dz^2-dz^2 组成_____轨道; $dxy-dxy$ 组成_____轨道
 $dyz-dyz$ 组成_____轨道。
- 2、He 原子的 Schrödinger 方程为_____。
- 3、环丙烯基 ($C_3H_3\bullet$) 中的离域 π 键为_____, 其久期行列式为_____。
- 4、 $Fe(CN)_6^{4-}$ 离子中心原子 Fe 原子的杂化轨道为_____
 几何构型为_____, 分子点群为_____。
- 5、一维势箱中的粒子, 已知 $\psi = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l}$, 处于基态时在_____处几率密度最大。
- 6、 B_2H_6 分子中除存在正常 B-H 键外, 还存在_____桥键和_____硼键。
- 7、 $Re_2Cl_8^{2+}$ 分子中存在_____金属键, 其电子组态为_____。
- 8、将晶体中可能存在的各种宏观对称元素通过一个点尽可能组合可得到_____个晶体学点群; 晶体的微观对称元素组合可得到_____个空间群; 他们分属_____大晶系; 有_____种布拉维格子。
- 9、1, 3, 5-己三烯的合环反应, 在加热条件下为_____旋关环。
- 10、六方晶系的特征对称元素为_____。

二、选择题 (每题一分, 共 10 分) (选择正确答案的代号写在答题纸上, 注明题号。)

- 1、下列光谱项不属于 p^1d^1 组态的是:
 (a) 1P ; (b) 1D ; (c) 1S ; (d) 3F
- 2、已知径向分布函数为 $D(x)$, 则电子出现在半径 $r=x$ nm, 厚度为 1 nm 的球壳内的几率 P 为:
 (a) $P=D(x+1)-D(x)$; (b) $P=\int_x^{x+1} D(r)dr$;
 (c) $P=D(x+1)$; (d) $P=\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_x^{x+1} D(r)r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$
- 3、按价电子对互斥理论, 下列哪个分子呈 T 形
 (a): (b) XeO_3 ; (c) XeF_2 ; (d) $XeOF_2$
- 4、两个晶面与晶轴分别相交于 $(a, 2b, -c)$ 和 $(2a, 6b, 3c)$, 则它们的晶面指标分别为
 (a) $(1, 2, -1), (2, 6, 3)$; (b) $(1, 2, -1), (3, 1, 2)$;
 (c) $(2, 1, -2), (3, 1, 2)$; (d) $(2, 1, -2), (2, 6, 3)$
- 5、下列配位化合物高自旋的是_____
 (a) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; (b) $[Co(NH_3)_6]^{2+}$;
 (c) $[Co(NO_2)_6]^{3-}$; (d) $[Co(NO_2)_6]^{4-}$
- 6、晶体场理论, 四面体场中 d 轨道裂分为几个能级?
 (a) 2; (b) 3; (c) 4; (d) 5
- 7、下列哪个分子磁性最大?
 (a) $Fe(H_2O)_6^{3+}$; (b) $Fe(CN)_6^{4-}$; (c) $Mn(H_2O)_6^{3+}$; (d) $Co(NH_3)_3^{3+}$

8、CN⁻是强场配体， Δ 值特别大，按分子轨道理论，其原因是它具有什么轨道可形成反馈 π 键？

- (a) 低能量空轨道； (b) 高能量的空 π^* 轨道；
(c) 高能量的占有 π 轨道； (d) 低能量的占有轨道

9、氢的成键型式可包括：

- (a) 金属键； (b) 氢键； (c) 氢分子配键； (d) 离子键

10、下面哪些离子可给出顺磁共振信号？

- (a) Ca^{2+} ； (b) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ； (c) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ； (d) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$

三、计算题 (12分)

NH_4Cl 为简单立方点阵结构，晶胞中包含 1 个 NH_4^+ 和 1 个 Cl^- ，晶胞参数 $a = 387 \text{ pm}$ 。

- (1) 若 NH_4^+ 热运动呈球形，试画出晶胞结构示意图。
- (2) 已知 Cl^- 的半径为 181 pm ，求球形 NH_4^+ 的半径。
- (3) 计算晶体密度。
- (4) 计算平面点阵 (110) 相邻两点阵面的间距。
- (5) 用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线进行衍射，计算衍射指标 330 的衍射角 θ 值。
- (6) 若 NH_4^+ 不因热运动而转动，H 做有序分布，请讨论晶体所属的点群。